

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Т.Н.Останина, О.В.Ярославцева, В.М.Рудой
Уральский государственный технический университет
620002, г.Екатеринбург, ул.Мира 19

Останина Татьяна Николаевна
- доцент кафедры технологии электрохимических производств УГТУ-УПИ.

Область научных интересов:
изучение закономерностей электроосаждения и коррозии металлов.

Автор 50 научных работ.

Рудой Валентин Михайлович - профессор кафедры технологии электрохимических производств УГТУ-УПИ.

Область научных интересов:
изучение и моделирование кинетики электродных процессов.

Автор 140 научных работ.

Ярославцева Оксана Владимировна - аспирант кафедры технологии электрохимических производств УГТУ-УПИ.

Область научных интересов:
изучение процессов коррозии и защиты металлов.

Автор 6 научных работ.

В настоящее время широкое применение в самых различных целях получили композиционные материалы, представляющие собой гетерофазные системы, в которых проводящий материал диспергирован в непроводящей фазе. К таким материалам относятся пористые композиты на основе металлов [1], пастовые углеграфитовые электроды в вольтамперометрии [2], металлнаполненные протекторные краски [3]. Все эти разнородные по способу приготовления и применению материалы объединяет одно свойство - они должны иметь соответствующую назначению долю активной поверхности и определенную объемную структуру. Каждый из этих параметров измерить весьма непросто, тем более представляет интерес рассмотреть метод, который, на наш взгляд, позволяет получить

если не абсолютные, то, по крайней мере, сравнительные оценки сразу обеих характеристик.

Композиты с высокой степенью наполнения проводящими частицами уместно уподобить системе, содержащей проводящие кластеры. Будем полагать, что изделие из композита представляет собой трехмерный объект простой геометрической формы - прямоугольные параллелепипед, цилиндр. Поскольку для оценки свойств материала предполагается использовать электрохимический метод, то необходимо, чтобы одно основание цилиндра или параллелепипеда являлось токоподводом, образующая поверхность или поверхность граней были изолированы, а другое основание обращено к раствору электролита и являлось рабочей поверхностью.

Рассматриваемые проводящие системы характеризуются тремя типами кластеров:

А - так называемый бесконечный кластер, пронизывающий весь объект от одного основания до другого и обуславливающий электропроводность;

В - кластеры, которые контактируют с основанием-токоподводом, но не достигают противоположного основания;

С - "висячие" кластеры, которые не касаются токоподвода.

Под свойствами поверхности будем подразумевать долю поверхности, занятую кластерами типа А. Это будет электрохимически активная часть поверхности. Измерить долю такой поверхности оказывается важно, если иметь в виду, что она принимает участие в электрохимических реакциях при использовании электродов-сенсоров; она определяет протекторные свойства красок или степень пористости или наполненности металлом различных композитов.

Все три типа кластеров определяют объемные свойства материала. В частности, кластеры В и С, не принимая участия в процессе переноса заряда, обуславливают токи смещения, возникающие в объеме композиционного материала. На основе изложенных принципов нами предлагается использовать результаты измерений электродного импеданса для оценки рассмотренных свойств. На электрохимически активных участках электрода при наложении переменного тока малой амплитуды возможно протекание следующих процессов:

- зарядка емкости двойного электрического слоя;
- перенос заряда за счет одной или нескольких электрохимических реакций;
- пространственное разделение зарядов за счет диффузии в объеме раствора;
- зарядка емкости, обусловленное адсорбцией-компонентов раствора или продуктов реакции.

Электрохимически неактивная часть поверхности также вносит свой вклад в электродный импеданс. При высоком заполнении объема кластерами типа В и С весьма значительным становятся токи смещения и возрастает соответствующая им емкость. Кроме того уменьшается активное сопротивление, обусловленное наличием малых промежутков из непроводящего компонента между проводящими частицами.

Все процессы в полной мере охватывает структура эквивалентной схемы, предложенной Мансфельдом [4] рис. 1.

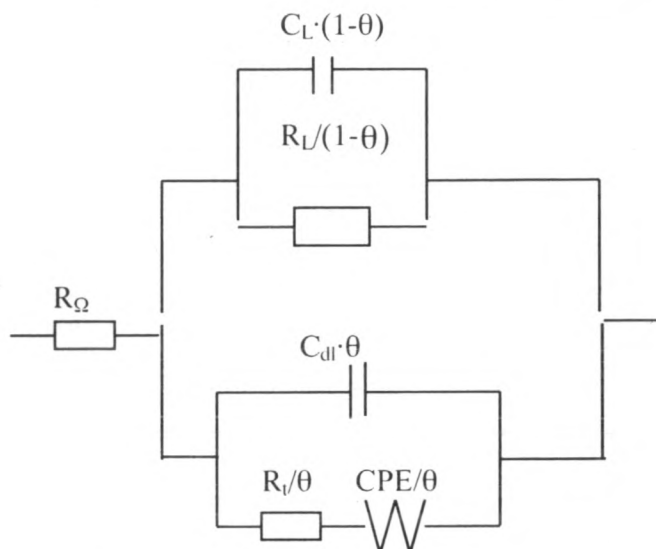


Рис1. Эквивалентная схема электрохимического поведения цинкнаполненного покрытия в растворе электролита.

Параметр θ соответствует доле активной поверхности. Поскольку измеряемый импеданс относится к единице электродной поверхности, то все характеристики, как собственно поверхностные, так и объемные, будут оцениваться в величинах емкости или сопротивления, отнесенных к единице поверхности. Наиболее простой является интерпретация элементов C_L и R_L , описывающих объемные характеристики электрода, отнесенные к единице электрохимически неактивной поверхности. Непроводящие промежутки между проводящими кластерами будут играть роль последовательно включенных сопротивлений и емкостей. Хотя мы говорим "непроводящий промежуток", надо иметь в виду, что определенная проводимость существует, но она намного меньше, чем проводимость проводящей фазы. Сочетание R_L и C_L будет меняться от плотности и однородности их размещения в объеме. Сравнение величин R_L и C_L в серии однотипных образцов укажет на изменение степени однородности размещения проводящих кластеров и величины промежутков между ними, что, вообще говоря, и является оценкой объемной структуры композиционного материала.

Величины R_i и C_{dl} соответствуют сопротивлению переноса заряда и емкости двойного электрического слоя на электрохимически активных участках поверхности. Если материал не предполагается использовать в качестве электрода, знание этих величин не играет никакой роли. Вместе с тем статистическое постоянство этих величин в однотипной серии образцов указывает на адекватность выбранной эквива-

лентной схемы, поскольку эти параметры должны изменяться только в зависимости от состава раствора и природы компонентов, а не от их соотношения в композите.

Наиболее сложна интерпретация элемента постоянной фазы CPE [5], который в зависимости от характера протекающих процессов может отражать адсорбционную емкость или диффузионный импеданс. Сами по себе как адсорбционные явления, так и диффузионные процессы мало что добавляют к оценкам свойств материала, полученным на основе других элементов эквивалентной схемы. Как адсорбционные явления, так и диффузия связаны с электрохимическими процессами, протекающими на активной части поверхности. Однако, если поверхность не является идеально гладкой или по границам контакта фаз электролит может проникать в глубину композита, характер частотной зависимости элемента постоянной фазы изменится. В общем виде импеданс CPE может быть представлен соотношением [5]:

$$Z_{CPE} = K \cdot (j \cdot \omega)^{-n} \quad (1)$$

Здесь K - коэффициент пропорциональности; j - мнимая единица; $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ - угловая частота (с^{-1}); n - показатель степени, зависящий от физической природы импеданса.

Если поверхность совершенно гладкая и на ней имеют место явления адсорбции-десорбции, то $n=1$. Когда электрохимический процесс сопровождается диффузионными ограничениями $n=0,5$. Для анализа характера поверхности важно отклонение показателя степени в каждом из рассмотренных случаев на величину ϵ , где $0 < \epsilon < (0,1 + 0,2)$. Отклонение от 1 или 0,5 указывает на фрактальную структуру поверхности [6], что применительно к явлениям рассматриваемым в настоящем случае, означает либо наличие шероховатости, либо проникновение электролита и, следовательно, процесса вглубь вещества. Так же как и рассмотренные ранее параметры, этот показатель удобен для сравнительной характеристики, а не для абсолютной оценки состояния поверхности.

Рассмотрим результаты экспериментальной проверки соответствия выбранной эквивалентной схемы импедансу композиционного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве композиционного материала в работе была использована цинкнаполненная

краска на этилсиликатном связующем марки ЦВЭС с содержанием цинкового порошка 90, 93 и 97 мас.%. Стальные образцы имели покрытие толщиной 50 ± 90 мкм. Поверхность рабочего электрода составляла 1 см^2 .

Измерения импеданса проводили с помощью моста переменного тока Р-5021 при стационарном потенциале в растворе $0,1 \text{ M NaCl} + 0,01 \text{ M ZnSO}_4$. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка.

Результаты импедансных исследований представлены частотной зависимостью активной (R_M) и емкостной (C_M) составляющих по последовательной схеме замещения (см. рис. 1). На основе экспериментальных данных был выполнен расчет всех элементов эквивалентной схемы и величины q .

Проводимость электрохимически неактивной поверхности, представленная на эквивалентной схеме в виде параллельно соединенных емкости C_L и сопротивления R_L , может быть вычислена по уравнению

$$\frac{1}{Z_L} = \left(\frac{1}{R_L} + j \cdot \omega \cdot C_L \right) \cdot (1 - \theta) \quad (2)$$

Проводимость активных участков поверхности металлнаполненных покрытий складывается из емкости двойного слоя C_{dl} и импеданса, характеризующего протекание электрохимической реакции (Z_1).

Импеданс электродной реакции представляет собой сумму активного сопротивления (R_1), характеризующего перенос зарядов, и сопротивления постоянной фазы (Z_{CPE}):

$$Z_1 = \left(R_1 - \frac{K}{(j \cdot \omega)^n} \right) \cdot \frac{1}{\theta} \quad (3)$$

$$\text{Известно, что } (j)^{-n} = \left[\cos\left(-\frac{\pi \cdot n}{2}\right) + j \cdot \sin\left(-\frac{\pi \cdot n}{2}\right) \right]$$

Тогда выражение (3) примет вид

$$Z_1 = \left(R_1' - j \cdot K' \right) \cdot \frac{1}{\theta} \quad (4)$$

$$\text{где } R_1' = R_1 + \frac{K}{\omega^n} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot n}{2}\right) \text{ и } K' = \frac{K}{\omega^n} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot n}{2}\right).$$

Проводимость этого участка эквивалентной схемы после преобразования выражения (3) и выделения действительной и мнимой частей равна

$$\frac{1}{Z_1} = \left(\frac{R_1'}{(R_1')^2 + (K')^2} + j \cdot \frac{K'}{(R_1')^2 + (K')^2} \right) \cdot \theta \quad (4)$$

С учетом емкости двойного слоя проводимость электрохимически активной поверхности рассчитывается по уравнению

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{1}{Z_i} + j \cdot \omega \cdot C_{dl} \right) \cdot \theta \quad (5)$$

Подставив выражение (4) в (5) и выделив действительную и мнимую части, получили

$$\frac{1}{Z_F} = \left[\frac{R_i'}{(R_i')^2 + (K')^2} + j \cdot \left(\frac{K'}{(R_i')^2 + (K')^2} + \omega \cdot C_{dl} \right) \right] \cdot \theta \quad (6)$$

Проводимость образца, покрытого цинкнаполненной краской, может быть посчитана как сумма проводимостей электрохимически активной и неактивной поверхностей, так как на эквивалентной схеме они представлены параллельной схемой:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} + \frac{1}{Z_L} \quad (7)$$

$$\frac{1}{Z} = \left(\frac{1-\theta}{R_L} + \frac{R_i' \cdot \theta}{(R_i')^2 + (K')^2} \right) + j \cdot \left[(C_L \cdot (1-\theta) + C_{dl} \cdot \theta) \cdot \omega + \frac{K'}{(R_i')^2 + (K')^2} \right] \quad (8)$$

Величина обратная проводимости, - импеданс границы раздела фаз. С учетом сопротивления раствора импеданс исследуемой ячейки равен

$$\hat{Z} = \frac{R_L \cdot A \cdot D}{D^2 + B^2} + R_\Omega - j \cdot \frac{R_L \cdot A \cdot B}{D^2 + B^2} \quad (9)$$

где

$$A = (R_i')^2 + (K')^2,$$

$$B = R_L \cdot \left[A \cdot \omega \cdot (C_L \cdot (1-\theta) + C_{dl} \cdot \theta) + K' \cdot \theta \right],$$

$$D = A \cdot (1-\theta) + R_i' \cdot R_L \cdot \theta$$

В результате получили выражения для активной (R_i) и емкостной (C_i) составляющих импеданса исследуемой ячейки как функции всех параметров эквивалентной схемы и частоты ω_i при i -м измерении:

$$R_i = R_\Omega + \frac{R_L \cdot A \cdot D}{D^2 + B^2} \quad (10)$$

и

$$C_i = \frac{D^2 + B^2}{R_L \cdot \omega_i \cdot A \cdot B} \quad (11)$$

Рассчитанные при некотором начальном приближении параметров эквивалентной схемы значения R_i (10) и C_i (11) сравнивали с измеренными величинами сопротивления ($R_{M,i}$) и емкости ($C_{M,i}$) моста при каждой частоте. Поиск значения параметров эквивалентной схемы проводили посредством минимизации

функционала

$$\Phi = \sum_i \left[(C_{M,i} - C_i)^2 + (R_{M,i} - R_i)^2 \right] \quad (12)$$

Расчет осуществлялся в среде пакета Microsoft Excel с помощью процедуры оптимизации.

Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных частотных зависимостей (рис.2) свидетельствует о правильности выбранной эквивалентной схемы. Значения сопротивления переноса заряда (R_i) и емкости двойного слоя (C_{dl}) на электрохимически активной части поверхности были вычислены как среднее по серии образцов и составили соответственно $(4.25 \pm 0.38) \cdot 10^{-5}$ Ом·м² и (0.26 ± 0.06) Ф/м² (среднеквадратичные

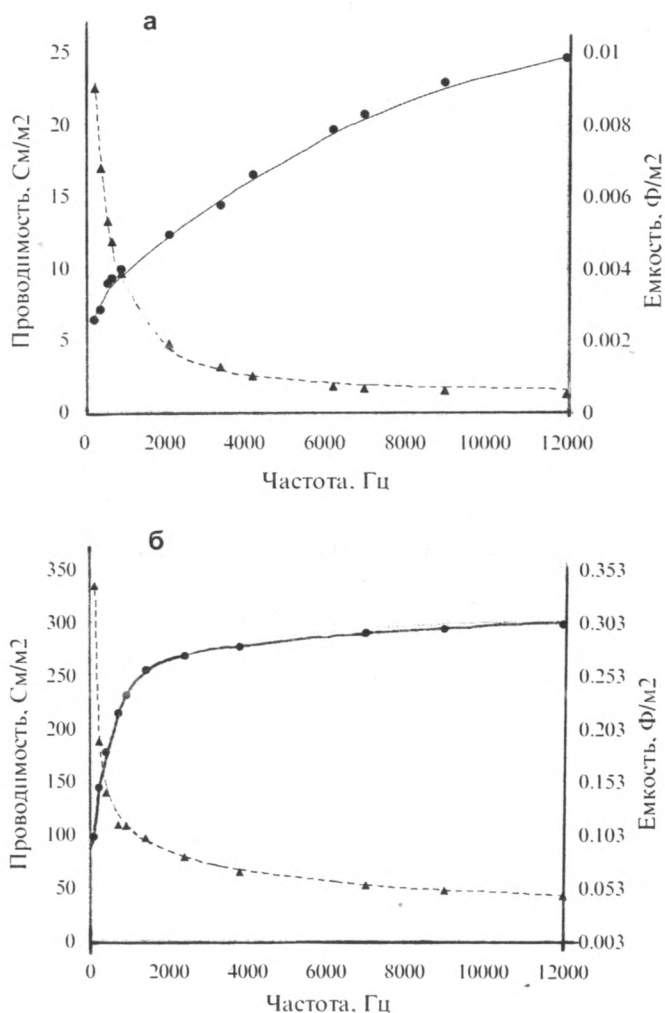


Рис.2. Рассчитанные и экспериментальные частотные зависимости составляющих импеданса стальных электродов с покрытием ЦВЭС различного состава, %мас.: а - 90, б - 97.

экспериментальные значения:

● проводимости, ▲ емкости;

рассчитанные частотные зависимости:

сплошная линия - проводимости; пунктирная линия - емкости.

отклонения даны с 5% уровнем значимости). Отсутствие зависимости этих параметров эквивалентной схемы от количества металлонаполнителя в краске также подтверждает адекватность схемы.

Значения параметров эквивалентной схемы приведены в таблице. По мере увеличения содержания цинкового порошка в краске увеличивается параметр θ , характеризующий долю активной поверхности.

Увеличение доли диэлектрического связующего при изменении концентрации цинка в покрытии от 97 до 90 мас.% приводит к увеличению сопротивления R_L и уменьшению емкости C_L , что связано с уменьшением размеров бесконечного кластера. Из величины R_L были рассчитаны удельные значения сопротивления участков поверхности вне зоны бесконечного кластера, характеризующие электрические объемные свойства материала. Для образца с 97 мас.%, толщина которого 90 мкм,

$$\rho_L^{97} = \frac{R_L}{90 \cdot 10^{-6}} = 222 \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

$$\text{а для 90 мас.}\% \quad \rho_L^{90} = \frac{R_L}{90 \cdot 10^{-6}} = 16167 \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

Изменение показателя степени n свидетельствует о том, что для покрытий с содержанием цинкового порошка 90 и 93 мас.% электрохимический процесс сопровождается диффузионными затруднениями, а при 97 мас.% - процессами адсорбции компонентов раствора или продуктов реакции. В случае диффузионных ограничений коэффициент K приобретает

смысл постоянной Варбурга.

Анализ полученных результатов свидетельствуют о большой информативности метода измерения импеданса для изучения сложных композиционных материалов.

Параметры эквивалентной схемы.

Параметры эквивалентной схемы	При содержании цинка в покрытии, мас. %		
	90	93	97
θ	0,00075	0,0069	0,071
R_L , Ом·м ²	0,97	0,42	0,020
C_L , Ф/м ²	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,0040	0,019
K	0,006	0,024	0,26
n	0,6	0,63	0,86
R_Ω , Ом·м ²	0,034	0,0037	0,003

ЛИТЕРАТУРА

1. Анциферов В.Н., Камелин В.В., Кичигин В.И., Кощеев О.П. Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых металлов и сплавов. Пермь.: ПГТУ, 1997. 186 с.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электро-аналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.
3. Рудой В.М., Ярославцева О.В., Останина Т.Н. и др. / Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. №4/5.
4. Mansfield F.J. Electrochem.Soc. 1990. Vol.137.P.78.
5. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. С.336.
6. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.

* * * * *